



Синтез на оптически кристали с широк спектър на приложение

Й. Муховски, В. Пенев, В. Генов

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: jmuhovski@clmc.bas.bg, vgenov@clmc.bas.bg

Свойствата на монокристалния CaF_2 определят широко приложение на изготвените от него изделия за граждански и военни цели. Израстването на изкуствени кристали от този материал се осъществява чрез метода на Бриджмен-Стокбаргер, който представлява вертикална насочена кристализация от стопилка в тигел. Като изходен материал обикновено се използва обогатена природна минерална суровина – флуорит. Наличието на богати български находища с доказано качество на флуоритовата суровината за оптически цели (Зидарова *и др.*, 1986; Юшкин *и др.*, 1986; Зидаров, Зидарова, 1989; 1993; Зидарова, 1990; Zidarova, 1992a; 1992b; Zidarova *et al.*, 1992) обоснова създаването на лаборатория към ЦЛМК, където суровината бе пречиствана и използвана за разработване на технологии за производство на различни марки оптически CaF_2 . Получени бяха кристали със стабилни оптически характеристики в достъпната за CaF_2 спектрална област, обхващаща средновълновия инфрачервен (ИЧ), видимия (ВИД) и ултра-виолетовия (УВ) диапазони. Средният добив от една апаратура достигна 2.8 kg за шестдневен цикъл при 75% оптическа използваемост. През 90-те години на ХХ век потребността от свръхчист оптически CaF_2 за нуждите на ексимерните лазери и полупроводниковата микролитография започна бързо да нараства. Това бе продиктувано от стремежа към повишаване на мощността на лазерите в УВ диапазон и снижаване размерите на интегралните схеми, за да бъде увеличена специфичната им мощност. Реализирането на съответните технологични подобрения изискваше да бъде повишена радиационната устойчивост на оптическите прозорци в лазерите и да се обезпечи минимално двойно лъчепречупване на лещите в експозиционните апаратури в късовълновия УВ диапазон, така че да няма размиване на проектираното върху подложката изображение. Последното изискване се оказа неосъществимо за CaF_2 поради появата на значително

“вътрешно двойно лъчепречупване” при дължини на вълната $\lambda=157$ nm (вакуумен УВ). За да се реши този проблем се използват компенсаторни методи, водещи до значително усложняване на оптическата система, което оскъпява полупроводниковата продукция, но и увеличава търсенето на свръхчист CaF_2 . Алтернативен подход е да се минимизира вътрешното двойно лъчепречупване чрез замяна на единичната леща от CaF_2 с такава, изготвена от смесени флуоридни кристали ($\text{Ca}_x\text{Ba}_x\text{F}_2$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$), при които се проявява противоположния анизотропен ефект на съставлящите еднофазни кристални компоненти.

Прогнозата за ежегодно удвояване на потребността от свръхчисти оптически кристали за нуждите на микролитографията в световен мащаб постави пред нашата лаборатория като текуща задача постоянното доразвиване и оптимизиране на съществуващите технологични схеми за постигане на още по-високи оптически характеристики на синтезираните еднофазни флуоридни кристали, както и за разработване на технология за синтез на смесени флуоридни системи.

Получаване на материал за израстване на оптически кристали от CaF_2

Получаване на шихта с определена гранулометрия

От флуоритовото находище “Славянка” бе сортирана природна суровина във вид на късове с размери от 30 до 400 mm и чистота около 99%. Късове бяха раздробявани до фракция под 1 mm чрез последователно термо- и електрохидравлично трошене, след което бяха отделени фракциите със гранулометрия +1–0.8 +0.25–0.5 и –0.25 mm (с най-висока концентрация на примесите). И за трите фракции бе установено устойчиво снижение на концентрацията на всички физически свързани елементи, което вероятно е резултат от действието на ултразвукова емисия при

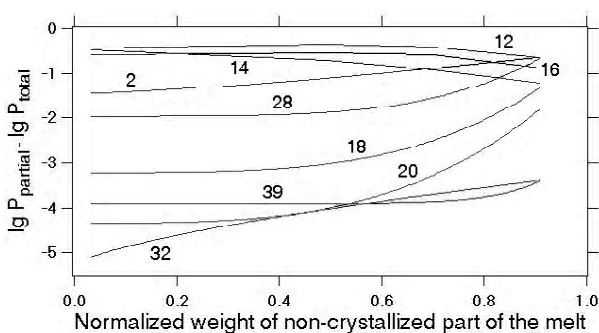
трансформирането на част от енергията на разряда. Най-ефикасно бе почистването за фракцията +0.25–0.5 mm с начална концентрация на примесите, по-ниска от тази на останалите две фракции. Консумираната електрическа енергия за производството на 1 kg шихта е 0.1 kWh, което показва високата ефективност на конструираното съоръжение за безконтактно електрохидравлично раздробяване на минералната флуоритова суровина (Mouchovski *et al.*, 1999).

Химическо почистване на шихтата

Отделените фракции от шихтата бяха подложени на химическо почистване (ХО) чрез последователното им третиране с HCl и HF киселини при периодично обилно промиване с дестилирана вода. Процедурата бе оптимизирана по отношение на времетраене, тегло на пробите и количество и концентрация на киселините (Mouchovski *et al.*, 1999). Установено бе, че ефикасността на реакциите на киселините със съответните примеси зависи съществено от началната концентрация на примесите и е оптимална при порции от по 100 g. Най-голямо снижение (на около порядък) бе регистрирано за Si (в HF) и за Fe, Mg, Cu и Be (в HCl), докато съдържанието на Al намаляваше в значително по-малка степен, а изморфните примеси очаквано не променяха концентрацията си. Оптималната продължителност на процедурата по ХО при такова тегло на отделните порции се оказа 150 min при използване на 20% HCl и на концентрирана HF.

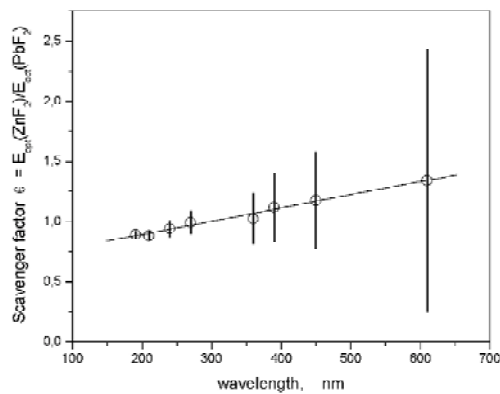
Отстраняване на кислородсъдържащите замърсители

За да бъдат отстранени влагата и кислорода, адсорбирани в зърнестата шихта, бе разработена оригинална процедура, при която във вакуумна пещ бе нагривана химически очистена шихта, заредена в многокамерен, предварително дегазиран графитов тигел (Муховски, 1994; Mouchovski *et al.*, 1999). Температурата бе повишавана до около 1100°C и след едночасова задръжка тигелът бе охлаждан до стайна температура. Шихтата бе предварително смесвана с подкисляваща добавка (scavenger) – метален флуорид (PbF₂ или/и ZnF₂), чието постепенно изпарение в диапазона 800–900°C бе контролирано чрез скоростта на нагриване и газопропускливостта на отворите в капациите на вътрешните отделения на тигела. При това се създават условия за интензивна десорбция на кислорода и водните пари от зърнестия материал и отделянето на голяма част от тях чрез вакуумната система преди взаимодействието им с Ca и образуването на CaO и HF (газ). По този начин, остава само минимално количество CaO, чиято реакция с подкислителя дава CaF₂ и силно летлив метален оксид, отделящ се при изпомпването на камерата. Ефективността на процедурата се контролира съобразно динамиката на снижаване на парциалното налягане на флуороводорода,



Фиг. 1. Относително изменение на парциалните налягания в камерата при високотемпературно почистване на природна флуоритова шихта от кислородсъдържащи замърсители.

водните пари и кислорода в камерата, чрез вграден в инсталацията масспектрометър (фиг. 1) (Mouchovski, 2004). Предполага се, че незначително количество O²⁻ и OH⁻ се разтваря в стопилката, измествайки флуорни аниони, намиращи се в обкръжението на Ln³⁺, получени при окислението на Ln²⁺ с катиони на металния подкислител. Получените спечени слитъци имат геометрична повърхност, несравнимо по-малка от силно развитата повърхност на изходната зърнеста шихта, което изключва повторно адсорбиране на значими количества влага или/и кислород. Разработената високотемпературна процедура по почистване (ВТО) на изходната шихта от кислородсъдържащи примеси (над 80% от които са водни пари) се оказа задължителна, когато целта бе израстване на кристали с оптически характеристики, отговарящи на изискванията за марките УВ и ВУВ (за ексимерни лазери). Процедурата не бе задължителна за получаване на кристали марка ИЧ, за които обичайната технология на смесване на шихтата с до 2 wt.% PbF₂ и провеждане на израстването във висок вакуум дава добри резултати. Извършен бе сравнителен анализ за ефективността на PbF₂ и ZnF₂ като подкисляващи добавки и бе намерено оптималното им количество за съответната марка оптически CaF₂. Намерено бе, че без предварително ВТО на шихтата, добавянето към нея на 1.25–1.75 wt.% PbF₂ е достатъчно ефикасен за снижаване на кислородсъдържащите примеси до концентрации, не оказващи забележимо влошаване на оптическите характеристики за кристали марка ИЧ. В случай, че шихтата е била подложена на ВТО, PbF₂ с оптимално количество 0.95 wt.% се оказа по-ефикасният подкислител при синтез на оптически флуорит марки ИЧ и ВИД, докато ZnF₂ с оптимално количество 0.375 wt.% бе по-подходящ за марките УВ и ВУВ. Този резултат е илюстриран чрез хода на линейната зависимост, представяща отношението между оптимално намерените стойности за коефициента на екстинкция E_{opt} на ZnF₂ и PbF₂ като функция от дължината на вълната λ на преминалото лъчение (фиг. 2). Стойностите на това отношение, по-малки от 1 (λ < 380 nm), показват висока ефективност на ZnF₂, чиито пари при една и



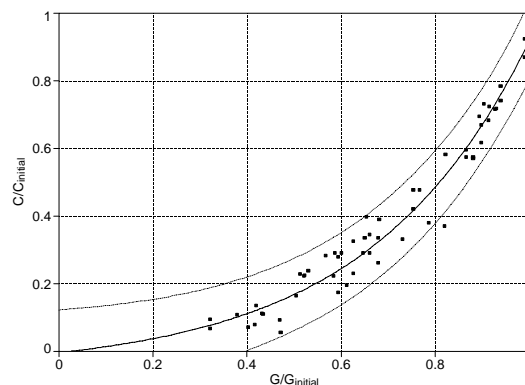
Фиг. 2. Изменение на съотношението между оптималната ефективност на подкисляващите добавки (ZnF_2 и PbF_2) за почистване на природната шихта от кислородсъдържащи замърсители и областта на спектралния диапазон, определящ качеството на синтезираните кристали.

съща температура имат значително по-високо парциално налягане от това на PbF_2 , поради което реагират с по-голямо количество кислородсъдържащи замърсители.

Комбинирано отстраняване на редкоземни примеси и кислородсъдържащи замърсители преди или по време на израстването

Разработени бяха два варианта и на друга оригинална процедура, целяща съществено снижаване на концентрацията на редкоземните примеси в изходния материал при едновременно отстраняване от него на кислородсъдържащите замърсители. За целта бе използван многокамерен тигел, вътрешните отделения на който бяха зареждани с химически очистена шихта, смесена с подкисляваща добавка. Съотношението между газопронируемостите на отворите, свързващи вътрешните с външното отделения на тигела, бе така подбрано, че да се обезпечи ефикасен контрол върху скоростта на изпарение, масотранспорта и сублимацията на заредения материал. При първия вариант стопената шихта бе прегрявана достатъчно продължително, за да се окаже след бързото ѝ охлаждане очистена от кислородсъдържащи замърсители и разделена на две части: едната – като втвърдени слитъци във вътрешните отделения на тигела, обеднени в определена степен на редкоземни примеси, а другата – като сублимиран материал във външното отделение и обогатен на същите примеси (Mouchovski *et al.*, 1999). Обогащеният на РЗ примеси материал след натрошване и смилане бе използван за израстване на кристали марка ИЧ, докато от очистените поликристални слитъци бяха синтезирани висококачествени кристали с марки УВ и ВУВ с ниво на луминесценция 2 единици (по десетобалната скала) и двойно лъчепрекупване $< 5 \text{ nm/cm}$. Кристали с такива оптически характеристики и диаметър до 2 in. бяха получени и когато разделението на стопилката се осъществяваше непосредствено в про-

цеса на израстването. За целта бе използвана шихта с примес от церий, чиято концентрация бе снижена на порядък при теглово съотношение 0.55 между обеднената и обогатената части на материала (фиг. 3). Пригодността на кристалите за използването им в лазерната техника бе установена, като изготвените от тях оптически прозорци бяха изследвани по отношение на химическата им устойчивост под въздействие на халогениди, влиянието на УВ радиацията и прагът на повърхностно и обемно оптическо разрушаване в ексимерни лазери. Не бяха наблюдавани изменения в оптичните свойства на елементите след експозирането им до 3500 часа в газова смес от 30 mbar F_2 и 1.5 bar He. Прагът на оптическо разрушаване при използване на He-Ne ексимерен лазер бе определен на 2.9 J/cm^2 (308 nm) и 2.43 J/cm^2 (248 nm), което означава умерена радиационна устойчивост на материала и съответства на изискванията за марката УВ за лазерни цели (Mouchovski, *et al.*, 1996).



Фиг. 3. Относително изменение на концентрацията на церий в зависимост от тегловия процент на обеднената част от заредената флуоритова шихта.

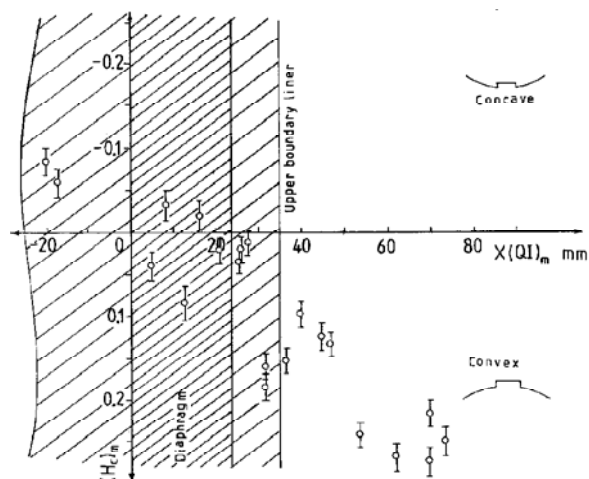
Минимизиране на замърсяването на стопилката с кислородсъдържащи замърсители от газовата фаза

Основният кислородсъдържащ замърсител, проникващ от газова фаза до разтопения материал в тигела, са водните пари, чието парциално налягане на изхода на вакуумната камера бе 10^{-8} mbar , т.е. на два порядъка по-високо от това на кислорода. За да достигнат водните пари до кристализационната зона (КЗ), неионизираната част от тях трябва да преодолее съпротивленията на масотранспорта в газовата и течната фази, както и съпротивлението на прехода между тях. При използване на многокамерен тигел, чиито гнезда са разположени във външно тръбовидно отделение, съпротивлението на масотранспорта за водните пари в свободния от стопилката обем бе минимизирано чрез подходящ избор на геометричния фактор на отворите, свързващи отделните части на свободния обем помежду им и с вакуумната камера. Когато съотношението

между геометричните фактори определя приблизително едно и също общо налягане във вътрешните гнезда и външното отделение на тигела, градиентът в парциалното налягане на водните пари по дължината на отворите към гнездата ще бъде незначителен и при малък диаметър (1 mm) на отворите, обуславящ Кнудсен механизъм на газонагичане, парциалното налягане на водните пари над стопилката ще се окаже пределно ниско. В съответствие със закона на Хенри пределно ниска ще бъде и концентрацията на разтворените в стопилката водни молекули, а ниската стойност за коефициента им на дифузия в течната фаза (от порядъка на $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) и възникналите там конвекции при нейното интензивно изпарение или/и кипене практически изключват водни молекули да достигнат до кристализационната зона за времеграенето на израстването. Нещо повече, значителна част от водните пари, както и молекулярният кислород, се оказват йонизирани при температурен напор върху стопилката от 50–100°C. Така техните йони (O^{2-} и OH^-), след като преодолеят съпротивлението на прехода газ – течност, могат при наличие дори на следи от Ln^{3+} да заемат с голяма вероятност местата на флуорни аниони от обкръжението на Ln^{3+} , оставяйки така далеч от КЗ.

Контрол на положението и формата на кристализационната изотерма

За да се осъществи ефикасен контрол на формата и положението на кристализационната изотерма по време на растежа, термичните условия при движението на тигела бяха изменени с помощта на допълнителна система от молибденови отражателни екрани (Mouchovski *et al.*, 1996). Системата се състои от 1 до 9 броя пръстени, фиксирани с помощта на графитови втулки на равни разстояния под дъното на тигела и неподвижна втулка с дължина 150 mm, явяваща се като продължение на разделителната диафрагма в пещта. С помощта на молибденовите екрани бяха поддържани възпроизводимо оптимални условия в процеса на израстването на кристали, поединично или в група, без прекомерен разход на захранващата мощност. Това бе постигано единствено чрез изменение на броя на пръстените, което позволява прецизно регулиране на съотношението между аксиалния и радиалния поток през растящия кристал в тигела. Формата и положението на кристализационната изотерма бяха изследвани с помощта на разработена от нас методика, при която се определяше течно-твърдата фазова граница в заредения с шихта тигел, позициониран в пещта така, че зоната на топене да преминава през материала. Въвеждана бе корекция за местоположението на тази граница, чрез която се отчита разликата в термичното съпротивление на нестопената част от материала и това на растящия при същите условия полупрозрачен кристал. Установено бе, че с увеличаване на температурата границата се премества в посока към долната зона на пещта, изменяйки постепенно формата си от



Фиг. 4. Зависимост на общата форма на течно-твърдата фазова граница в многокамерен тигел от нейното положение в пещта.

изпъкнала към вдлъбната (фиг. 4). При използване на многокамерен тигел бе показано, че чувствителността на формата на течно-твърдата фазова граница по отношение на местоположението на тигела в пещта е много по-голяма в периферните му гнезда отколкото в централното. Това е резултат от значително по-високата стойност на радиалната компонента на топлинния поток в периферията на растящия кристал. Едновременно с определянето на фазовата граница бе извършено и високотемпературно почистване на шихтата за минимизиране на кислородсъдържащите примеси.

Контрол на чистотата и налягането при израстване в аргонова среда

Израстването в дву- и трифазни флуоридови системи предполага процесът да бъде провеждан в инертна атмосфера с достатъчно високо налягане, за да бъде предотвратено разлагането на изходните компоненти и да бъде обезпечено конгруентното им топене. Проведените експерименти с газ аргон показаха, че синтезът на такива кристали може да бъде извършен и при налягане, по-ниско от 1 bar. Стойности от порядъка на 0.2–0.3 bar се оказаха достатъчни, за да бъде минимизирано изпарението и разлагането на смесваните изходни флуориди (CaF_2 и BaF_2). Налягането в камерата при работеща вакуумна система бе контролирано с помощта на прецизен разходомер на входа на камерата и на иглен вентил – на нейния изход. Аргонът бе пропускан преди постъпването му в камерата през пречиствателен прибор при което съдържанието на водни пари и кислород бе понижавано, така че да не надвишава общо 0,2 vpm.

Израстване в група на смесени флуоридни кристали ($\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{F}_2$, $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}; 0d^0xd^1$)

Сравнителният анализ на вида и оптималните условия на въздействие на подкисляващата добавка – PbF_2 или ZnF_2 , позволява да се приеме, че 0.4 wt.% ZnF_2 е

подходящо количество за израстване на UV-марка смесени флуоридни кристали при изходни материали BaF_2 или SrF_2 . За тройното съединение $Ca_{1-x}Ba_xF_2$ не бяха получени твърди разтвори при $0.08 < x < 0.29$, когато растежът бе осъществен в среда на статичен газ аргон с налягане $1.07 \cdot 10^5$ Pa и екстремално висока чистота на входящия газ < 0.2 ppm. Вместо кристали бяха получени евтектични смеси от изходните единични флуориди, представляващи непрозрачни слитъци с млечнобял до сивкаво-матов отенък. Все пак известна частична разтворимост бе установена при стойности на x около 0.08. Когато изходните флуориди бяха CaF_2 и SrF_2 , за първи път в България бяха получени твърди разтвори от вида $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ при стойности на x между 0.01 и 0.71 в условия на висок вакуум (10^{-3} Pa) и загуби от изпарение под 1 wt.%. Булите се оказаха безцветни, видимо прозрачни, с моноблочна кристална структура в горната половина и изпъкнала форма на горната повърхност. Нарушаване на нормалния растеж (обемна кристализация) бе наблюдавано само в най-късно кристализиралата част от обема на стопилката с височина до 12 mm. Приносът на този механизъм спрямо нормалния растеж намалява с нарастване съдържанието на CaF_2 в съединението в резултат на понижаване на точката му на топене.

Заклучение

Разработена е многоетапна технологична схема за ефикасно дълбоко почистване на природна флуоритова шихта и на реактиви на алкалоземни флуориди. Очистената флуоритова шихта е използвана за синтез на еднофазни оптически кристали при оптимизирани условия на израстването. Кристалите са с доказано качество за използването им както за нуждите на инфрачервената техника, така и ултравиолетовата лазерната оптика и микролитографията. Лабораторията притежава потенциал за израстване и на висококачествени смесени флуоридни кристали ($Ca_{1-x}Sr_xF_2$), особено подходящи за използване в 193 nm- и 157 nm- версии на ултравиолетовата литография, както и за разработ-

ване на технологични режими за серийното производство на такива кристали.

Литература

- Зидаров, Н. Г., Б. П. Зидарова. 1989. Геолого-минералогическите критерии выделения в земних недрах флуоритового сырья, пригодного для производства оптического флюорита. – В: *XIV конгресс КГБА*, т. IV, София, България, 1266-1269.
- Зидаров, Н. Г., Б. П. Зидарова. 1993. *Метод за отделяне в земните недра на промишлени тела от флуоритова суровина, пригодна за производство на оптичен флуорит*. – Авт. св. №51788/30.09.1993 с приоритет №87352/22.02.1989 – РБ.
- Зидарова, Б. 1990. Рентгенолуминесценцията – метод за оценка на качеството на природен флуорит. – В: *Методи и технологии за търсене на минерални суровини.*, т. I, Техника, София, 136-140.
- Зидарова, Б. П., М. Н. Малеев, Н. П. Юшкин, Г. А. Маркова, Н. В. Волкова. 1986. *Метод за оценка на качеството на природен флуорит, използван за получаване на синтетични монокристали от калциев флуорид*. – Авт. св. №39364/27.06.1986 с приоритет №8750/8.02.1985 - НРБ.
- Муховски, Й. 1994. *Метод за получаване на оптически кристали от CaF_2* . – Авт. св. №49870/17.02.1994 с приоритет от 15.08.1989 - РБ.
- Юшкин, Н. П., Г. А. Маркова, Н. В. Волкова, Б. П. Зидарова, М. Н. Малеев. 1986. *Способ оценки качества природного флюорита*. – Авт. св. №1276078/8.06.1986 с приоритет №3867836/11.03.1985 – СССР.
- Mouchivski, J. 2004. Control of growing atmosphere and scavenger efficiency for growth of single and mixed fluoride crystals as lens material for microlithography. – *Crystal Research and Technology*, CRT paper 24101201/12.10.2004.
- Mouchivski, J., I. Haltakov, V. Lyutskanov. 1996. Growth of ultra-violet grade crystals and their application for excimer laser optics. – *Journal of Crystal Growth*, 162, 79-82.
- Mouchivski, J., V. Genov, L. Pirgov, V. Penev. 1999. Preparation of CaF_2 precursors for laser grade crystal growth. – *Material Research Innovation*, 3, 138-144.
- Mouchivski, J., V. Penev, R. Kuneva. 1996. Control of the growth optimum in producing high-quality CaF_2 . – *Crystal Research and Technology*, 31, 727-737.
- Zidarova, B. 1992a. The effect of cerium in raw fluorite on the optical quality of synthetic single crystals. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 45, 3, 73-74.
- Zidarova, B. 1992b. Thermoluminescence characterization of fluorites in the Slavyanka, Mikhalkovo and Ciprovtsi deposits. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 45, 8, 67-70.
- Zidarova, B. P., N. G. Zidarov, G. A. Markova, N. P. Yushkin. 1992. Influence of natural raw material on the quality of synthetic fluorite single crystals. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 45, 3, 69-72.